

非均質矽鍺奈米線在高靈敏度生物感測器之新穎應用

計畫類別：☒ 個別型計畫 ☐ 整合型計畫

計畫編號：NSC 98-2221-E-009-174-MY3

執行期間：2009 年 08 月 01 日至 2012 年 07 月 31 日

執行機構及系所：國立交通大學電子工程學系及電子研究所

計畫主持人：張國明 教授

共同主持人：

計畫參與人員：郭俊銘, 王育彬, 鄭文魁, 劉重顯, 謝政廷, 吳金寧, 陳巨峰

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)：☐ 精簡報告 ☒ 完整報告

本計畫除繳交成果報告外，另須繳交以下出國心得報告：

☐ 赴國外出差或研習心得報告

☐ 赴大陸地區出差或研習心得報告

☒ 出席國際學術會議心得報告

☐ 國際合作研究計畫國外研究報告

處理方式：除列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

☐ 涉及專利或其他智慧財產權，☐ 一年 ☐ 二年後可公開查詢

中 華 民 國 2012 年 07 月 31 日

研究成果報告

非均質矽鍺奈米線在高靈敏度生物感測器之新穎應用

計畫編號: NSC 98-2221-E-009-174-MY3

目錄	1
中英文摘要與關鍵字	2
報告內容	3
一、前言	3
二、研究目的	4
三、文獻討論	5
四、研究方法	5
五、結果與討論	6
參考文獻	9
計畫成果與自評	10
論文成果發表	11

中文摘要

近幾年來，矽奈米線在生物感測上的應用都被廣泛的研究和探討，也被視為最具潛力的元件之一。本實驗室團隊也成功的製作出矽鍺奈米線，並證實矽鍺奈米線具有生物的感測特性。在本實驗中，主要是在於 P 型矽鍺奈米線的探討以及堆疊式結構上的研究，藉由半導體製程的技術，將矽鍺奈米線製作於 spacer 的位置，接著藉由結構上堆疊不同非多晶矽厚度和不同矽鍺比例薄膜，製作出具有高表面積對體積比例 (surface-to-volume ratio) 之奈米線。實驗證明堆疊寬較厚非多晶矽且濃度較高的非均質的矽鍺奈米線有較好的靈敏度。再使用電漿輔助型化學氣相沉積堆疊出不同厚度覆蓋層，最後經由氧化處理，使得矽鍺奈米線的鍺析出，成功的製作出非均質矽鍺奈米線。我們使用不同濃度的矽鍺比例、不同氧化層的堆疊厚度以及不同的氧化時間和不同的氮氣比例去做比較，最後找出具有最佳靈敏度的非均質矽鍺奈米線。因此本實驗所研究出的高參雜鍺之矽鍺奈米線，能在生物感測元件的應用上有更好的能力提升與感測能力的改善。

中文關鍵字

矽鍺奈米線，堆疊式結構，非多晶矽，表面積對體積比例，覆蓋層，敏感度

英文摘要

Science on research in recent years, the nanowire was extensively studied and discussed, particularly in the application of bio-sensor devices, and is considered one of the most promising components for sensing devices. In our previous research, we successfully demonstrated the SiGe nanowire and by experimental measurement, we confirmed that is presented bio-sensor characteristic. In this thesis, p-type SiGe nanowires were fabricated, which is compatible to VLSI technology. Then we exploited plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) to stack oxide layer. Next step, we oxidized SiGe nanowires to precipitate Ge, successfully fabricated non-homogeneous SiGe nanowires. We use the proportion of different concentrations of silicon germanium, stack of different thickness of oxide layer, different oxidation time and ratio of different nitrogen to compare. Finally, we found non-homogeneous SiGe nanowires, which had the best sensitivity. In our results, SiGe nanowires presented the better application in bio-sensor device.

英文關鍵字

Si_{1-x}Ge_x nano-wire, stacked structure, α -Si, surface-to-volume ratio, capping layer, sensitivity

報告內容

一、前言

自從奈米科技發展以來，越來越多的科學家將一維奈米材料奈米線與生物分子做結合，除了利用矽奈米導線場效電晶體做為生物分子的超感度偵測器外 [01, 02, 03]，也有人利用：

(1) 作為氣體偵測用的金屬氧化物奈米線 [04, 05, 06, 07]

(2) polymeric nanowire sensors [08, 09]

(3) metal nanowire sensors [10, 11] 等不同材料的奈米線感測元件，皆是由於奈米感測元件擁有更高的靈敏度與感測能力。

近年來政府不斷地在推動矽島計畫，希望使台灣成為國際之科技國，且推動之二兆雙星夢想亦漸趨實現，所謂第一兆即半導體產業，第二兆係光電產業；而第一星即數位內容，第二星係生物科

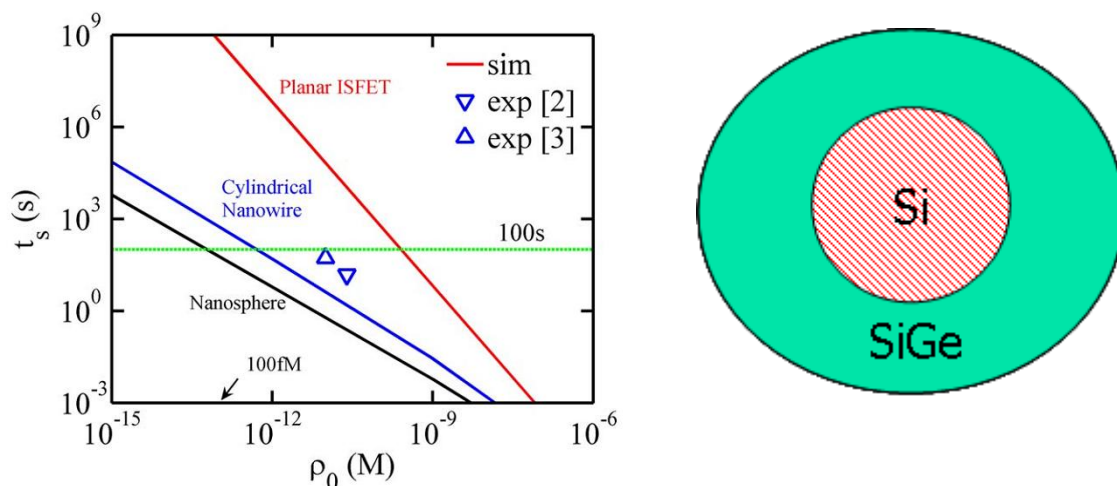
技。然而，矽奈米導線場效電晶體生物感測器的研究首先利用具有分子辨識（例如：抗原和抗體、蛋白質和蛋白質、單股 DNA 和互補 DNA 等）的生物分子受體來改變矽奈米導線場效電晶體的表面性質，進而偵測與它具有專一性鍵結的生物分子。因為奈米導線的尺寸小、敏感度高，因此可以偵測到極微小濃度的生物分子，這將偵測靈敏度提升，有助於早期疾病的偵測，進而造就奈米線感測器被植入微處理型生物晶片（labs-on-a-chip）中用來作為醫學疾病診斷、實地病原體偵測、以及藥物的傳輸的用途。

參考上述的奈米線用途、各種奈米線的材料以及台灣目前所擁有的半導體產業的優勢，我們思考著建立一個可以結合台灣所有擁有的優勢半導體技術並提供一個更高感測能力的平台以期在奈米感測元件上擁有領先的地位。本計畫旨在討論利用擁有較高導電特性的鍺元素的加入，提出非均勻質結構之矽鍺奈米線提升感測能力，並利用矽鍺氧化時的鍺析出現象，並探討此製程技術最重要的溫度因素，最後證實非均勻質矽鍺奈米線比均質化的奈米線擁有更高的感測能力。

二、 研究目的

圖（一）為目前各種奈米生醫感測元件之模擬圖，在此篇各項模擬測驗中，奈米線具有低的感測極限和較短的反應時間等優點；而奈米平台則具有較高的感測能力但反映石間跟偵測極限卻不及奈米線。在參考上述的論文，我們不難發現，奈米線的高偵測能力來自於高的表面積對體積比，然而高表面積對體積比的奈米平台卻犧牲了反應時間以及感測極限。在希望能保留原有的體感測極限和短的反應時間外，並提高奈米線的感測能力的奈米線感測元件，並考慮上製程上的整合，我們提出了一個雙層的結構如下圖（二）所示。

我們將奈米線分為內層和外層區域，利用先前我們所做的研究可知，矽鍺奈米線擁有較矽奈米線較高的導電特性，內層放Si、外層放SiGe等材料，我們可將外層和內層的電流比提高，藉以提高感測能力。在一個簡單的模擬下我們已初步證實這樣的結構在相同的體積下確實可以提高奈米感測的敏感度。



圖（一） Structure V.S. Sensitivity [16]

圖（二）非均質奈米線結構

三、 文獻探討

矽鍺薄膜的氧化已為廣泛研究討論 [12, 13, 14, 15]，根據binary alloy oxidation理論 [17, 18]，或是有生成熱大小的比較(SiO_2 (-204 kcal/mol) and GeO_2 (-119 kcal/mol))在低濃度鍺的矽鍺薄膜的氧化過程中只有矽會參與氧化而鍺元素則會析出，由於氧化界面的位能較低，析出的鍺會往表面堆積，使得表面的電流更為提升，而在沉積和氧化的過程中，皆會造成表面的缺陷增加，參考著其他的論文，我們最後加入一層覆蓋層來減少因氧化造成之表面缺陷亦會加入後續的退火處理，低溫度的退火可改善表面缺陷問題，而提升感測能力。而高溫度(1000°C)的退火卻會造成過高的能量讓表面的鍺均勻的分布在外層，使得其感測能力較氧化後的下降，我們會利用Auger分析氧化跟退火前後鍺的分布以及感測能力的影響。

此計畫目標為藉由side-wall spacer技術製作一個可以成熟、穩定、可量產的矽鍺奈米線感測元件。除了利用雙層結構和鍺的加入[19, 20]控制電流以提升感測能力外；並利用矽鍺氧化的專有特性得到非均質性的外層結構亦可提升感測能力；利用調整覆蓋層的厚度[21, 22]以及適當的溫度和時間以求降低表面缺陷也讓表面鍺停留在表面的退火技術。利用這些步驟跟技巧來改善矽鍺薄膜在高濃度鍺參雜的狀態下，會因高參雜鍺所產生之原生缺陷可以獲得抑制。因此得到除了奈米線原本所擁有的低反應時間和低偵測極限外，亦可以提升其感測能力。將在這奈米線生醫感測元件這領域中佔有部分領先的地位。

四、 研究方法

A. 雙層堆疊式結構奈米線形成：

側壁奈米線是目前最簡單也是最可量產之奈米線製作方法，主要是藉由氧化蝕刻的 Step 來決定奈米線的高度，沉積的厚度來決定奈米線的寬度，故其奈米線的大小亦相當容易控制。此外藉由沉積不同的厚度之核心區域來改變外圈殼形表面之厚度。進而提高表面積對體積之比例 (surface-to-volume ratio)來提高奈米線之靈敏度，提升生物奈米線感測力。

B. 穩定矽鍺薄膜沉積：

本研究之矽鍺薄膜製程採用國家奈米中心的 UHVCVD 沉積。相較於 LPCVD，UHVCVD 可成長出較高品質的矽鍺薄膜。不同於 LPCVD，由於 UHVCVD 是在超高真空(10^{-9} Torr)下沉積，所以矽鍺薄膜是無法沉積在 SiO_2 的絕緣層上，故我們預計先成長約 100-600Å 的 α -Si，如此並可沉積不同鍺濃度之 SiGe 薄膜，預計採用的溫度是一般論文所採用的溫度 665°C，而採用不同的 SiH_4 和 GeH_4 的氣體流量以期得到不同濃度之矽鍺薄膜。

C. 表面優化處理：

本實驗在矽鍺表面跌上一層覆蓋層，此覆蓋層既可讓氧分子通過進行鍺原子之析出提升鍺濃度外，亦可減緩氧化速率減少因氧化造成之缺陷。再結合先前實驗所研究出之氧化之最佳優化條件進行氧化條件微調。

D. 矽鍺薄膜退火處理：

利用先前所研究出之最佳化之退火條件來改善表面缺陷問題，而提升感測能力。

E. 元件特性量測及實驗結果分析：

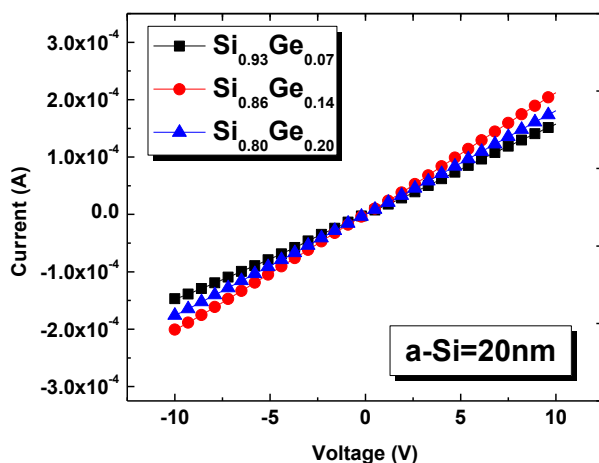
- (1) 利用 HP4156 量測 NW 之電特性 $I_D - V_D$ ，了解不同濃度之 Ge 的加入所造成電流之增益情況。
- (2) 利用 SEM、TEM 分析其奈米線之大小。
- (3) 利用 Auger 分析 Ge 的濃度。

五、 結果與討論

A. 雙層堆疊式結構奈米線形成：

我們利用sidewall spacer 技術來製作奈米線結構，此方法可以簡化奈米線的製程步驟以及區域的定義。並利用SGOI(SiGe-on-Insulator)製成概念，製作出堆疊疊式結構奈米線。如圖三所示,堆疊式奈米線之傳導率會與Ge含量比例成正相關。

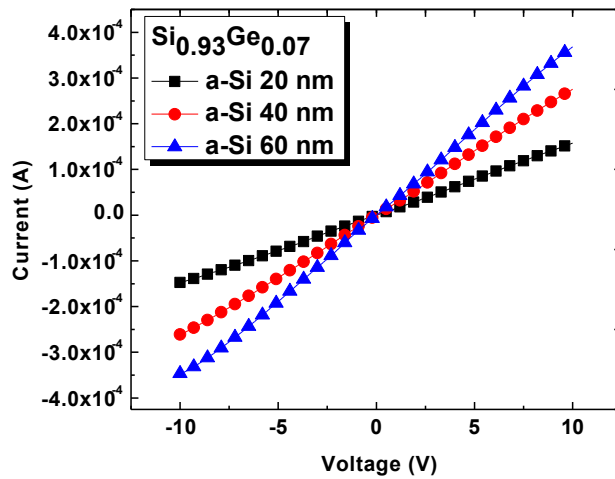
此現象與本研究團隊在矽鍺薄膜之奈米線對傳導率之改善研究相符。在先前實驗結果所發現過高之Ge比例(>30%)會降低傳導率,因此本實驗將Ge比例控制在<30%,以維持奈米線之較高之傳導率。



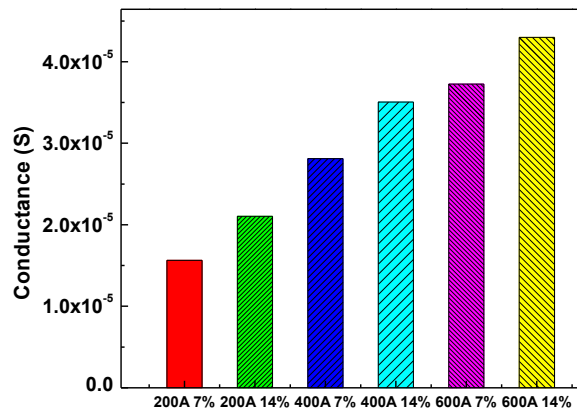
圖(三) The I-V characteristic of stacked α -Si=20nm nano-wire samples with different Ge fraction

B. 雙層堆疊式結構之製程條件變化：

圖(四)所表示的是在堆疊不同非多晶矽的厚度之下，矽鍺薄膜奈米線之傳導率的變化。我們可以發現當非多晶矽薄膜厚度越厚時，矽鍺薄膜奈米線之傳導電流越高，代表著傳導率也相對提升。這是因為當非多晶矽薄膜作為內層核心時，隨著厚度越厚將會伴隨把外層殼膜之矽鍺薄膜變薄。因此表面積對體積之比例(surface-to-volume ratio)提高，奈米線之傳導率也因傳輸載子被集中在外層殼膜區而提升。圖(五)則是將不同非多晶矽的厚度與不同鍺濃度下組合之堆疊式矽鍺薄膜奈米線之傳導率作為整理。由圖可發現在非多晶矽薄膜厚度 60nm 搭配含有 14%之矽鍺薄膜之奈米線擁有最高傳導率。



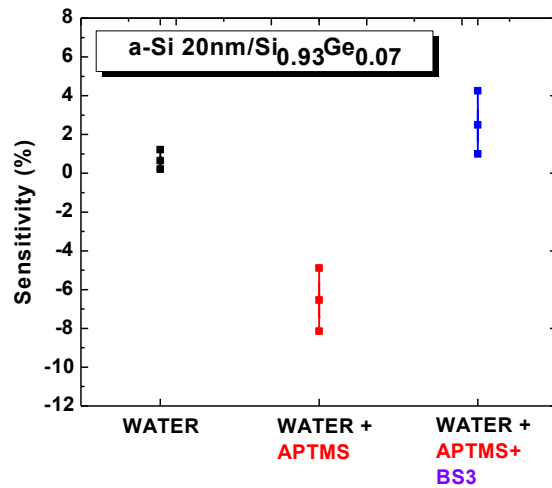
圖(四) The I-V characteristic of stacked α -Si/ $\text{Si}_{0.93}\text{Ge}_{0.07}$ nano-wire samples with different α -Si thickness.



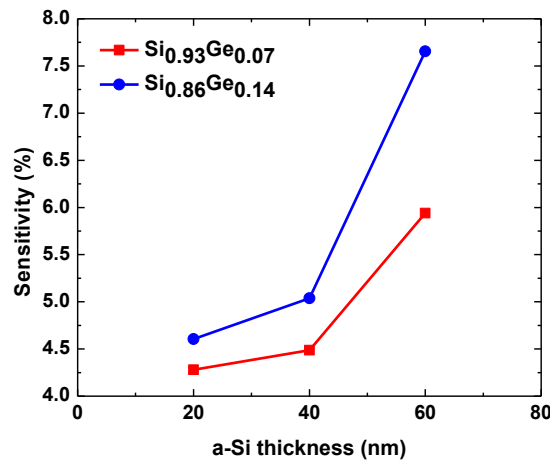
圖(五) The comparison of conductance of different Ge fraction and stacked

C. 雙層堆疊式結構之靈敏度變化:

我們利用 3-aminopropyltrimethoxysilane(3-胺丙基三甲氫基矽烷_APTMS) 來做為表面電位之修飾且 APTMS 將有助於生物蛋白的鏈結。圖(六)顯示的是在 APTMS 表面電位修飾後，雙層堆疊式結構之奈米線靈敏度之變化的程度。靈敏度之變化趨勢，與本研究團隊先所闡述之結果相符，這改變主要來自於 APTMS 在奈米線表面會提供正電荷，使得 p-型奈米線之傳輸載子被空乏進而傳導率下降，在靈敏度的表示上代表是負值。而 BS3 則是帶有負電荷，因此使得 p-型奈米線之傳輸載子被累積在表面進而傳導率上升，在靈敏度的表示上代表是正值。圖(七)則是將不同非多晶矽的厚度與不同鍺濃度下組合之堆疊式矽鍺薄膜奈米線之靈敏度作為整理。由圖可發現在非多晶矽薄膜厚度 60nm 搭配含有 14%之矽鍺薄膜之奈米線擁有最高靈敏度。與圖(五)擁有最高傳導率相扶相成。



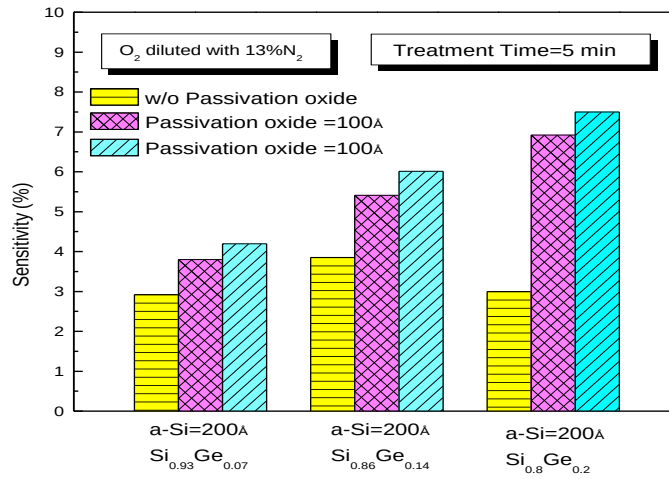
圖(六) The sensitivity characteristic of stacked α -Si 20nm / $\text{Si}_{0.93}\text{Ge}_{0.07}$ nano-wire with different surface modification.



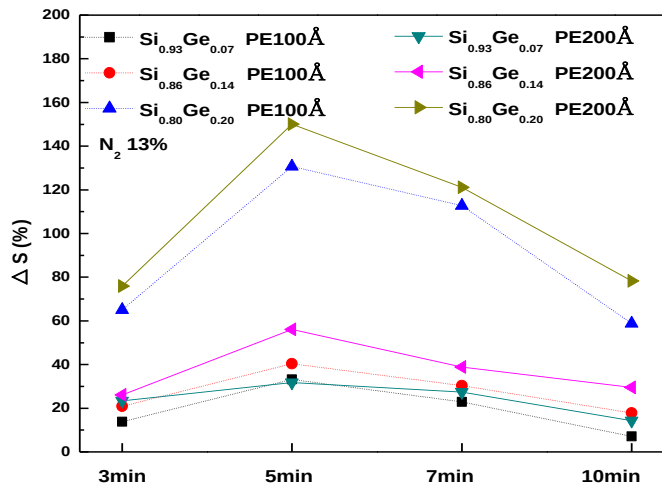
圖(七) The sensitivity comparison of $\text{Si}_{0.93}\text{Ge}_{0.07}$ and $\text{Si}_{0.86}\text{Ge}_{0.14}$ nano-wire with different stacked α -Si thickness

D. 覆蓋層對高參雜矽鍺奈米線之靈敏度改善:

圖(八)所表示的是高參雜鍺下之矽鍺奈米線, 在無任何覆蓋層的製程條件下, 利用先前所探討出之優化的氧化條件下, 其靈敏度是以減少的方式來呈現。但在覆蓋層的製程導入下, 高參雜鍺下之矽鍺奈米線(Ge:20%)其靈敏度大幅改善。圖(九)所呈現的是不同的覆蓋層厚及氧化時間下, 矽鍺奈米線之靈敏度改善程度。從圖上可以發現矽鍺奈米線(Ge:20%)在 5 分鐘的氧化條件下可以獲得最大幅度的改善。



圖(八) The sensitivity results of SiGe nanowire with a 5 min oxidation duration with N_2 13% diluted O_2 gas treatment.



圖(九) The variation in sensitivity of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ nanowires under different oxidation duration and different PECVD oxide thickness with N_2 13% diluted O_2 gas treatment.

參考文獻

- [01] Yi Cui, Qingqiao Wei, Hongkun Park, Charles M. Lieber, Nanowire Nanosensors for Highly Sensitive and Selective Detection of Biological and Chemical Species. Science, 293, 1289,(2001).
- [02] Z. Li, Y. Chen, X. Li, T. I. Kamins, K. Nauka and R. S. Williams, Nano Lett., Vol. 4, 245, (2004).
- [03] Fernando Patolsky, Gengfeng Zheng, Oliver Hayden, Melike Lakadamyali, Xiaowei Zhuang and Charles M. Lieber, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., Vol. 101, 14017, (2004).
- [04] Zhlyong Fan, Deepanshu Dutta, Chung-Jen Chien, Hsiang-Yu Chen, Evan C. Brown, Pai-Chun Chang, and Jia G. Lu, Appl. Phys. Lett., Vol. 89, 2131110, (2007).
- [05] E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, Zhengwei Pan and Zhong L. Wang, Appl. Phys. Lett., Vol. 81, 10,

- (2002).
- [06] Chao Li, Daihua Zhang, Xiaolei Liu, Song Han, Tao Tang, Jie Han, and Chongwu Zhou, Appl. Phys. Lett., Vol. 82, 10, (2003).
- [07] Andrea Ponzoni, Elisabetta Comini, Giorgio Sberveglieri, Jun Zhou, Shao Zhi Deng, Ning Sheng Xu, Yong Ding, and Zhong Lin Wang, Appl. Phys. Lett., Vol. 88, 203101, (2006).
- [08] Haiqing Liu, Jun Kameoka, David A. Czaplewski, and H. G. Craighead, Nano Lett., Vol. 4, 671, (2004).
- [09] Yufeng Ma, Jianming Zhang, Guojin Zhang, and Huixin He, American Chemical Society, Vol. 126, 7097, (2004)
- [10] Kyun Tae Kim, Sang Jun Sim, and Sung Min Cho, IEEE Sensors Journal, Vol. 6, 509, (2006).
- [11] Zhu Liu and Peter C. Searson, J. Phys. Chem. B, Vol. 110, 4318, (2006).
- [12] J. Eugene, F. K. LeGoues, V. P. Kesan, S. S. Iyer, and F. M. d'Heurle, Appl. Phys. Lett., Vol. 59, 1, (1991).
- [13] H. K. Liou, P. Mei, U. Gennser, and E. S. Yang, Appl. Phys. Lett., Vol. 59, 10, (1991).
- [14] F. K. LeGoues, R. Rosenberg, and B. S. Meyerson, Appl. Phys. Lett., Vol. 54, 7, (1989).
- [15] H. Tsutsu, W. J. Edwards, and D. G. Ast, Appl. Phys. Lett., Vol. 63, 3, (1994).
- [16] Yu Chen, Xihua Wang, Applied Physics Letters, vol. 88, no. 23, pp. 233120, 2006.
- [17] Carl Wagner, JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, Vol. 99, 369, (1952).
- [18] Carl Wagner, JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, Vol. 103, 627, (1956).
- [19] Y. Jiang, IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS, Vol. 29, No. 6, JUNE (2008)
- [20] Kow-Ming Chang, IEEE international Nanoelectronics Conference (2008).
- [21] Masanori Tanaka, Tatsuo Ohka, Taizoh Sadoh, and Masanobu Miyao, J.Appl.Phys, 103, 054909, 2008
- [22] Haigui Yang, et al. , Applied Physics Letters, 93, 072104, 2008

計畫成果自評

我們在本實驗團對所開發之矽鍺奈米線感測器初始模型下(發表於 IEEE International Nanoelectronics Conference 2008)，利用堆疊式結構來提升矽鍺奈米線之傳導率,也就是可以得到靈敏度之最大值。由實驗結果與文獻比對之下,藉由適當之堆疊薄膜厚度可以表面積對體積之比例。當表面積對體積之比例之提高,進而可以幫助提升矽鍺奈米線感測器之電導改變率與靈敏度。本實驗團隊將會再依據此理論基礎架構下,尋求進而再度提升電導改變率之製程方法與條件。導入覆蓋層減緩表面區形成之概念,並調整其氧化條件並搭配適合之覆蓋層厚度,大幅改善高參雜鍺濃度矽鍺奈米線之靈敏度下。這對後續矽鍺奈米線蛋白質感測器開發平台以及技術的建立以及未來針對更高濃度之鍺含量之矽鍺奈米線之特性改善上,建立起相關基礎知識以及測試資料。相關研究發表於 2012 第 7 屆奈／微米工程暨微系統技術國際研討會(2012 7th Annual IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems),並發表於 2012 Micor & Nano Letters, Vol.8, Issue 8, page 729~732

論文成果發表

1. " Sensitivity Enhancement in SGOI Nanowire Biosensor Fabricated by Top Surface Passivation ", *Micro and Nano Letters*, Vol.7, Issue 8, pp. 729~732
2. " Oxidation and Structure Scheme Studies for Sensitivity Improvement of Si_{1-x}Ge_x Nanowire Biosensor ", *The 2012 International Meeting for Future of Electron Devices, Kansai (IMFEDK)*
3. "Surface Passivation Effect in SGOI Nanowire Biosensor with High Ge Fraction", (BIODEVICES) *International Conference on Biomedical Electronics and Devices 2012*
4. " Sensitivity Enhancement in SGOI Nanowire Biosensor Fabricated by Top Surface Passivation ", 2012, *7th IEEE NEMS*
5. " Effect of Oxidation on SGOI Nanowire Biosensor Fabrication Using Ge Condensation ", 2012, *7th IEEE NEMS*
6. " Surface Passivation Effect on SGOI Nanowire Biosensor in High Ge Fraction Fabrication ", 2012, *221th ECST (submitted)*
7. " Oxidation study of Ge Condensation on SGOI Nanowire Biosensor Fabrication ", 2012, *221th ECST (submitted)*
8. " Sensitivity Improvement in SGOI Nanowire Biosensor by Varying Structure and Oxidation ", 2011 *4th IEEE International Nanoelectronics Conference (INEC)*
9. "Effect of the Mixed N₂/O₂ Oxidation Process on Improvement of the Sensitivity of the SiGe Nano-Wire" , 2011, *219th ECST*
10. "The α -Si/SiGe Core/Shell Nano-Wire as Highly Sensitive Bio-Sensor", 2011, *219th ECST*
11. "Annealing Temperature Effect on The Sensitivity of SiGe Nanowire for Bio-sensor", (BIODEVICES) *International Conference on Biomedical Electronics and Devices 2011*